

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

D1

(11)Publication number : 11-166114

(43)Date of publication of application : 22.06.1999

(51)Int.Cl.

C08L 71/02
 B05D 5/12
 C08K 3/04
 C08K 3/24
 C08K 3/36
 C08K 5/54
 // H01M 6/18
 H01M 10/40
 (C08L 71/02
 C08L 23:16
 C08L 27:14)

(21)Application number : 10-228238

(71)Applicant : KOREA RES INST CHEM TECHNOL

(22)Date of filing : 12.08.1998

(72)Inventor : KIM EUNKYOUNG
 LEE MYONG-HOON
 KO SEITAI
 LEE KWANG-SUP
 KAN RYUHO
 RHEE SUH BONG
 RI SHOCHIN

(30)Priority

Priority number : 97 9738308

Priority date : 12.08.1997

Priority country : KR

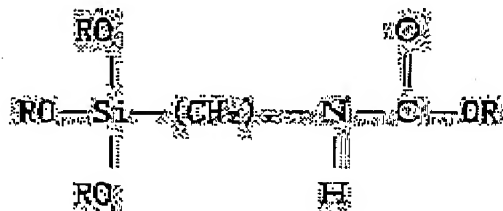
(54) SOL-GEL COMPOSITION AND POLYMERIC IONICALLY CONDUCTIVE FILM PRODUCED THEREFROM

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a composition which can give a polymeric ionically conductive film having excellent mechanical properties and adhesive force and high ionic conductivity at ordinary temperature by including a specified amount of a specified

polyalkylene-glycol-substituted trialkoxysilane, a specified amount of a specified tetraalkoxysilane, a specified amount of a specified polyalkylene glycol, hydrochloric acid, and an organic solvent.

SOLUTION: This composition comprises 1-90 wt.% polyalkylene-glycol-substituted trialkoxysilane represented by the formula, 10-90 wt.% tetraalkoxysilane, 1-90 wt.% polyalkylene glycol and/or alkyl ether represented by the formula: $R_2-O-(CR_3_2-O)_z-R_2$, hydrochloric acid, an organic solvent, and, optionally, 1-70 wt.% alkali metal salt represented by the formula: A^+B^- . In the formulas, R is a 1-10C alkyl; x is 1-10; R₁ is R or $-(CR_3_2-CR_3_2-O)_y-R$; y and z are each 1-50; R₂ is H or R; R₃ is H, CH₃, or F; A⁺ is Li⁺, Na⁺, K⁺,



or the like; B is ClO_4 , CF_3SO_3 , $\text{N}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$, BF_4 , PF_6 , AsF_6 , or the like.

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

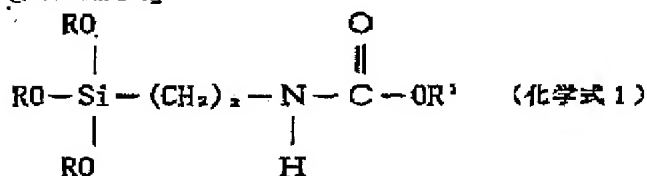
1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. *** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] 1 to 90 % of the weight of trialkoxysilane by which polyalkylene glycol substitution of the chemical formula 1 was carried out, sol which contains 1 to 70 % of the weight of alkali metal salt of the chemical formula 3 depending on 10 to 95 % of the weight of tetra alkoxysilane (TAOS), chloride, an organic solvent and polyalkylene glycol of the chemical formula 2 and/or 1 to 90% of alkyl ether, and the case — a *** constituent

[Formula 1]



[Formula 2]

$\text{R}^2-\text{O}-(\text{CR}^3_2-\text{CR}^3_2-\text{O})_Z-\text{R}^2$ (chemical formula 2)

[Formula 3] In the A^+B^- (chemical formula 3) above-mentioned type etc., R, Are methyl, ethyl, propyl, etc. a with a carbon number of ten or less included low-grade alkyl group, and X, Whether the value of 1 thru/or 10 is expressed and R^1 expresses the same meaning as R, $-(\text{CR}^3_2-\text{CR}^3_2-\text{O})_Y-\text{R}$ (among a formula) y expresses the value of 1 thru/or 50. Are and R^2 , Express the same meaning as H or R, and R^3 expresses H, CH_3 , or F, and Z, Have a value of 1 thru/or 50, and A^+ expresses positive ions, such as Li^+ , Na^+ , and K^+ , and B^- , Negative ion, such as ClO_4^- , CF_3SO_3^- , $\text{N}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2^-$, BF_4^- , PF_6^- , and AsF_6^- , is expressed.

[Claim 2] the sol according to claim 1 making it condense under atmospheric pressure or decompression by 10 to 90% of within the limits by a weight ratio, and making it hyperviscosity after stirring an obtained constituent at ordinary temperature thru/or temperature between 130 *** — a *** constituent

[Claim 3] A used organic solvent Ethanol, methanol, a tetrahydrofuran, Acetonitrile, N-methyl pyrrolidone, and dimethylformamide (DMF), the sol according to claim 1 or 2 which is one or more sorts of organic solvents chosen from usual organic solvents, such as propylene carbonate and dimethoxyethane, and is characterized by being contained at 1 to 70% of the weight of a rate on the basis of entire weight of a constituent — a *** constituent

[Claim 4] the sol according to claim 1 or 2 by which one or more sorts of compounds chosen from a group which consists of silica, carbon black, natural graphite, an artificial graphite, an ethylene-propylene-diene monomer (EPDM), and polyvinyl fluoride (PVdF) being included further — a *** constituent

[Claim 5] the sol according to claim 1 or 2 whose trialkoxysilane by which polyalkylene glycol substitution was carried out is the trialkoxysilane by which polyethylene-glycols substitution was carried out — a *** constituent

[Claim 6]the sol according to claim 1 or 2 whose tetra alkoxysilane is a tetraethoxysilane — a —
**** constituent.

[Claim 7]the sol according to claim 1 or 2 whose alkali metal salt is lithium — a —****
constituent.

[Claim 8]Mix and a polyethylene glycol and/or this derivative of trialkoxysilane, tetra alkoxysilane
(TAOS), chloride, an organic solvent, and the chemical formula 2 in which polyalkylene glycol
substitution of the chemical formula 1 was carried out by a case. sol by claim 1 including mixing
lithium salt of the chemical formula 3 further — a manufacturing method of a —**** constituent.

[Claim 9]obtained sol — after stirring a front stirrup which mixes lithium salt at ordinary
temperature thru/or temperature between 130 **, it makes a —**** constituent condense under
atmospheric pressure or decompression by 10 to 90% of within the limits by a weight ratio behind
— hyperviscous sol — the sol according to claim 5 including making to a —**** constituent — a
manufacturing method of a —**** constituent.

[Claim 10]ion conductivity by claim 1 — sol — a —**** constituent — an electrode or base
material top — spin coating — or, [and] A polymers ion conduction film of ordinary
temperature ionic conductivity 10^{-3} coated and manufactured by the usual solution processing
methods, such as dip coating and bar coating, — 10^{-8} S/cm.

[Claim 11]ion conductivity — sol — the polymers ion conduction film according to claim 10
which adds a plasticizer, a thickener and a hardening agent, or other ion-conductive polymers to
a —**** constituent, and is manufactured.

[Claim 12]The polymers ion conduction film according to claim 10 or 11 manufactured by
carrying out dipping treatment of the polymers ion conduction film with a solution into which
electrolyte salt has melted.

[Translation done.]

*** NOTICES ***

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.*** shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Conventional technology of the technical field to which an invention belongs, and its field] this invention — sol — it is related with a —**** constituent, the polymers ion conduction films using it, and those manufacturing methods. ion conductivity with this invention easy to process and easy manufacture of a polymers ion conduction film in detail — sol — it is related with a —**** constituent, the polymers ion conduction films which the mechanical strength is excellent in and have high lithium ion conductivity in ordinary temperature, and those manufacturing methods. Trialkoxysilane [like / when it explains in detail / the trialkoxysilane (PAGTAS) by which polyethylene-glycols substitution was carried out] (PAGTAS) whose this invention is and by which polyalkylene glycol substitution was carried out, the ion conductivity which uses tetra alkoxysilane (TAOS) like a tetraethoxysilane (TEOS), and alkali metal salt like lithium salt as the main ingredients — sol — a —**** constituent — and, ion conductivity — sol — a —**** constituent is processed, a mechanical property is excellent, and adhesive strength is strong and is providing the polymers ion conduction films which have high ionic conductivity in ordinary temperature, and those manufacturing methods, desirable — the ion conductivity of this invention — sol — a —**** constituent comprises the trialkoxysilane (PAGTAS), tetra alkoxysilane (TAOS), and alkali metal salt by which polyalkylene glycol substitution was carried out.

[0002] Since there is the strong point which the electrochemical element using a solid electrolyte is compared with the electrochemical element which uses the conventional liquid electrolyte, and does not have a possibility that a solution may leak, thin film type manufacture is possible, and it is small, and can be manufactured, there is the strong point easily used for a portable electronic item, a car, etc. Especially the solid polymer electrolyte thin film can provide the chemical cell which has high charge and discharge efficiency, the cell gestalt of various molds is possible for it, and since it is light, it has been the target of intensive research and development from the former.

[0003] In manufacture of the solid-state-chemistry cell which has such a strong point, although the method of using a polymer nature compound as an electrolyte is developed these days, this is because a polymer can manufacture with a thin film gestalt, dissolves a salt, and has ionic permeability, so it is available as an electrolyte. It is because in the case of a solid electrolyte battery resistance is small and the strong point in which the flow of current is large is under small current density.

[0004] The polymers ion-conductive thin film used for a solid-state-chemistry cell as above-mentioned, Although ion conductivity and mechanical properties must be good, only by changing only a physical property like the molecular weight of a polymer matrix, or glass transition temperature. Since it is difficult to raise both both, development of the new polymer electrolyte for raising both ion conductivity and mechanical properties is called for.

[0005] In order that Bauer (Bauer) may raise the mechanical properties of a solid electrolyte in U.S. Pat. No. 4,654,279, The cell using the double network of the conductive fluid polymer which has two sorts of continuous phases which consists of a network with which the polymer by

which cross linking was carried out continues, and an ion conduction phase which provides the transfer passage of ion through the matrix of a mechanical support phase was announced. [0006]In U.S. Pat. No. 4,556,614 RUMETO (Le Mehaute). The manufacturing method of one or more sorts of polymers for complexing, the solid electrolyte for electrochemical elements containing one or more sorts of ionizable alkali salt complexed in the above-mentioned polymer, and the above-mentioned solid electrolyte, wherein the above-mentioned polymer for complexing is mixed in the state of amorphous in a crosslinking bond process was indicated. [0007]Xia (Xia) announced oligo oxymethyl methacrylate about the polymer ion electrolyte manufactured by polymerizing (Solid State Ionics, 1984, 14,221-224).

[0008]However, the polymer electrolyte manufactured in the above-mentioned invention, Since the ionic conductivity of the polymer thin film manufactured since it was hard to manufacture a perfect amorphous (non-crystalloid) thin film at the time of manufacture of a polymer thin film changes a lot with temperature, the ionic conductivity in ordinary temperature passes and a difference comes out by the time, it becomes a problem when actually applying to an element. Since ion moved to the polymer main chain by chain movement of the polyoxyethylene units replaced by the side chain when ion conduction was performed, ion conduction became late and difficulty was to apply to a cell or a solid electrochemical element. Since movement of this polyoxyethylene side chain is generally slow, the ion conduction in a polymer film is inefficient. [0009]therefore, the polymer electrolyte manufactured by the above-mentioned method has the low ionic conductivity in ordinary temperature (below $1 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$) — and since the adhesive strength to an electrode was bad, the crack was caused to the electrolyte membrane and it had become a factor which contracts the life of an electrochemical element.

[0010]The focus doubles with the development of a polysiloxane derivative which has these days still more flexible chain structure and a low glass transition temperature as one of the methods for solving such a problem. SUMIDO, its coworker and a fish, its coworker, etc., a low-molecular-weight polyethylene-glycol (PEG) unit — poly (hydro-gene methyl siloxane) — it being made to replace by the side chain of [poly (hydrogen methylsiloxane)], and, Crystallization of PEG is prevented. The result whose ionic conductivity in ordinary temperature improves. It announced (D. reference: J. Smid). Fish, IM. Khan, and E. Wu, G. Zhou, Silicon-based Polymer Science : A Comprehensive Resource, 113-123 : Daryle Fish and Ishrat M. Khan, Johannes Smid, Makromol. Chem., Rapid Commun., and 7 (1986), 115-120. However, in order to maintain a mechanical strength in this case, crosslinking reaction must be performed, but the polymers over which the bridge was constructed have a problem to which ionic conductivity becomes low. . Blida was based on the poly dimethylsiloxane PEO. Although the polymers of a polyurethane system were announced (reference: A. Bouridah, F. Dalard, D. Deroc, Solid State Ionics, 15 (1985), 233). Since the non-reacting isocyanate remained, there was a problem which is hard to apply to a actual electrochemical element — electrochemical stability falls.

[0011]

[The technical issue which an invention tends to solve] In order to solve such a problem, while this invention persons have rubber elasticity, in order to give the polymer in which ion conduction is possible, especially ion conductivity, it inquired about the siloxane polymers matrix in which the polyoxy ethylene block was contained. as a result, the trialkoxysilane by which polyalkylene glycol (example, polyethylene glycol)—substitution of this invention persons was done, i.e., sol, — a —**** precursor — sol, if it adds into a —**** mixture. And the ion-conductive polymer thin film manufactured finds out that high ion conductivity and the outstanding mechanical property are shown, and came to complete this invention.

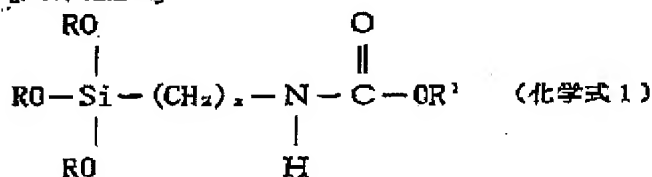
[0012]namely, the sol by which this invention persons were replaced per polyalkylene oxy — a — **** precursor melting into a common organic solvent, and, Such a precursor, tetra alkoxysilane (TAOS) and polyalkylene oxyglycol, or/and its ether, When the method that the polymers ion conduction film excellent in the mechanical property can be manufactured is found out and the electrolyte salt of a suitable rate is mixed from the constituent containing electrolyte salt, such as lithium salt, The conductivity in ordinary temperature improved more than 10^{-4} S/cm , and it found out making the solid-electrolyte membrane adhesive strength excelled [solid-electrolyte

membrane] also in the film state form. Since it could remove with the freestanding film (free standing film), and was stabilized electrochemically and the adhesive property was excellent after manufacture at the time of re-adhesion, such a polymers ion conduction film was able to be applied to the lithium ion battery and the solid electrochemical element.

[0013]

[Means for Solving the Problem] Therefore, 1 to 90 % of the weight of trialkoxysilane by which polyalkylene glycol substitution of the following chemical formula 1 was carried out as for the first purpose of this invention. Depending on 10 to 95 % of the weight of tetra alkoxysilane (TAOS), chloride, an organic solvent and a polyethylene glycol of the following chemical formula 2 and/or 1 to 90% of alkyl ether, and the case, sol containing 1 to 70 % of the weight of lithium salt of the following chemical formula 3 — are providing a —*** constituent and the constituent condenses an addition front stirrup of lithium salt in 10 to 90% of range on the basis of the weight after addition — hyperviscosity — sol — it can also make to a —*** constituent.

[Formula 4]



[Formula 5]

$\text{R}^2-\text{O}-(\text{CR}^3_2-\text{CR}^3_2-\text{O})_z-\text{R}^2$ (chemical formula 2) [Formula 6] A^+B^- (chemical formula 3) [0014] In the above-mentioned formula etc., R is a with a carbon number of ten or less containing methyl, ethyl, propyl, etc. low-grade alkyl group, and X, Whether the value of 1 thru/or 10 is expressed and R¹ expresses the same meaning as R, $-(\text{CR}^3_2-\text{CR}^3_2-\text{O})_y-\text{R}$ (among a formula) y expresses the value of 1 thru/or 50. Are and R², Express the same meaning as H or R, and R³ expresses H, CH₃, or F, and Z, Have a value of 1 thru/or 50, and A⁺ expresses positive ions, such as Li⁺, Na⁺, and K⁺, and B⁻, Negative ion, such as ClO₄⁻, CF₃SO₃⁻, N(CF₃SO₃)₂⁻, BF₄⁻, PF₆⁻, and AsF₆⁻, is expressed.

[0015] Trialkoxysilane by which polyalkylene glycol substitution of the following chemical formula 1 was carried out as for purpose of this invention another again, Mix and a polyethylene glycol and/or alkyl ether of tetra alkoxysilane (TAOS), chloride, an organic solvent, and the following chemical formula 2 depending on the case, sol including mixing lithium salt of the following chemical formula 3 further, stirring at temperature below 130 **, and making it condense by a case — it is providing a manufacturing method of a —*** constituent, sol — as for an addition front stirrup of lithium, concentration of a —*** constituent is performed under decompression or atmospheric pressure after addition.

[0016] Purpose of this invention another again is to provide a polymers ion conduction film, the above-mentioned ion conductivity — sol — a —*** constituent — an electrode or base material top — spin coating — or, [and] It is coated and manufactured by the usual solution processing methods, such as dip coating and bar coating, and has the ordinary temperature ionic conductivity of 10⁻³ – 10⁻⁸ S/cm.

[0017] This invention also provides a polymers ion conduction film which made a solution into which electrolyte salt has melted immerse – process the above-mentioned polymers ion conduction film and which was immersed – processed.

[0018] This invention aims at a lithium cell and other solid electrochemical elements which were manufactured using the above-mentioned polymers ion conduction film again.

[0019]

[Embodiment of the Invention] Hereafter, this invention is explained in detail.

[0020] in the specification of this invention — " — sol — The polyalkylene glycol (an example, a

polyethyleneoxy unit) expressed in the chemical formula 1 as "**** precursor" — meaning the replaced trialkoxysilane — " — sol — such ["**** constituent"] sol — the constituent containing a "**** precursor is meant.

[0021]" — sol — the trialkoxysilane (PAGTAS) which is called "**** precursor" and expressed with the chemical formula 1 and by which polyalkylene glycol substitution was carried out is manufactured from a polyethylene glycol alkyl ether and 3-isocyanatepropyl trialkoxysilane (IP-TAOS), for example.

[0022]the sol of the hyperviscosity by this invention — the sol in which a "**** constituent contains an organic solvent — after stirring a "**** constituent at ordinary temperature thru/or the temperature between 130 **, it is condensed and manufactured under atmospheric pressure or decompression by 10 to 90% of within the limits by a weight ratio, in the specification of this invention — " — sol — whether it is condensed unless "**** constituent" has special directions, and the sol which is not condensed — both "**** constituents are included — "ion conductivity — sol — the sol in which "**** constituent" contains electrolyte salt, such as lithium salt, — a "**** constituent is meant and it does not distinguish strictly.

[0023]the sol of "hyperviscosity — the front stirrup with which "**** constituent" mixes lithium salt — after that — sol — it may not sometimes contain [whether it is manufactured by condensing a "**** constituent, therefore lithium salt is included, and].

[0024]In this invention, the organic solvent used Ethanol, methanol, a tetrahydrofuran, they are one or more sorts of organic solvents chosen from usual organic solvents, such as acetonitrile, NMP, dimethylformamide (DMF), propylene carbonate, and dimethoxyethane, — the above-mentioned ion conductivity — sol — it is usually used for a "**** constituent at 1 to 70% of the weight of a rate.

[0025]the polymers ion conduction film of this invention — ion conductivity — sol — within limits which do not spoil the purpose of this invention, a plasticizer, a thickener and a hardening agent, or other ion-conductive polymers can be further included in a "**** constituent, and can also be manufactured to it. Although these examples are silica, carbon black, natural graphite, an artificial graphite, an ethylene-propylene-diene monomer (EPDM), and polyvinyl fluoride (PVDF), they are not these things restricted to seeing.

[0026]The polymers ion conduction film by this invention may be a polymers ion conduction film which was further manufactured by carrying out dipping treatment with the solution into which electrolyte salt has melted and which was immersed — processed. Although there is no restriction in an immersion period, generally they are 1 hour — one week.

[0027]the ion conductivity of this invention — sol — the polymers ion conduction film manufactured using a "**** constituent and it is manufactured considering the trialkoxysilane (PAGTAS), tetra alkoxysilane (TAOS), and/or lithium salt which were replaced by the polyalkylene glycol of the chemical formula 1 as the main ingredients.

[0028]such [in this invention] sol — using the trialkoxysilane (PAGTAS) replaced by the polyalkylene glycol of the chemical formula 1, when manufacturing a "**** constituent. Since the phase separation between lithium salt and a mixture is decreased and the grade of the phase separation of organic-inorganic polymer chain is decreased, the polymers ion conduction film which has the siloxane polymers matrix manufactured in this way can maintain the mechanical strength outstanding in ordinary temperature.

[0029]According to this invention, it excels in a mechanical strength, and the manufacturing process of a polymers ion conduction film is not only simple, but adhesive strength is strong and it can provide the polymers ion conduction film which has high ionic conductivity in ordinary temperature.

[0030]In this invention, can use the trialkoxysilane which is used and by which polyethylene-glycols substitution was carried out as a siloxane polymers matrix substrate, and this, It is obtained by making polyethylene-glycol monoalkyl ether react to the isocyanate alkyltrialkoxysilane (IA-TAOS) of 3-isocyanatepropyl triethoxysilane (IP-TEOS) etc. under a catalyst.

[0031]the sol used in this invention in detail — the trialkoxysilane by which polyethylene-glycol substitution was carried out as an example of a "**** precursor (PAGTAS). The THF solution of

polyethylene-glycol monomethyl ether (PEGMe). It is obtained by making it react under stirring for 5 to 12 hours, a catalyst (for example, di-n - butyl CHINJI laurate etc.) being dropped, and maintaining reaction temperature at 60-80 **, after adding gradually at ordinary temperature in the THF solution of IP-TEOS. After adding hexane / THF solution to the above-mentioned reaction mixture and settling output, PAGTAS will be obtained if it distills under decompression. Even if it uses IP-TEOS marketed, it does not separate from the category of this invention.

[0032]the ion conductivity of this invention — sol — a -**** constituent can be manufactured by the following two methods, for example.

[0033]the sol which expresses the first method with the chemical formula 1 — here the polyalkylene glycol (PAG) expressed with TAOS, a hydrochloric acid aqueous solution, an organic solvent, and the chemical formula 2, or its derivative, after refining a -**** precursor (PAGTAS), [add and] 0.2 - for ten days, heat at 30-70 ** after stirring at ordinary temperature, and also stir for 0.2 to ten days and manufacture, the obtained sol — if lithium salt is stirred [as electrolyte salt] at ordinary temperature in addition to a -**** constituent with 1 to 70% of the weight of quantity on the basis of the weight of a constituent — ion conductivity — sol — a -**** constituent is manufactured. the sol obtained in this way — after addition, a -**** constituent can be made to be able to condense by 10 to 90% of within the limits by a weight ratio, and can also manufacture the addition front stirrup of lithium salt with the gestalt of a hyperviscous mixture.

[0034]the sol from which the second method was obtained above, after refining a -**** precursor (PAGTAS), Add TAOS, a hydrochloric acid aqueous solution, an organic solvent, etc. here, and a mixture is manufactured, the reaction mixture which heated at 30-70 **, stirred further, and was ripened in this way after stirring the obtained mixture at ordinary temperature — lithium salt and polyalkylene glycol, and/or its derivative — in addition — the ion conductivity which is stirred at 30-70 ** and made into the purpose — sol — a -**** constituent is manufactured. the ion conductivity obtained in this way — sol — a -**** constituent makes the addition front stirrup of lithium salt condense after addition similarly in the first method of the above — hyperviscous ion conductivity — sol — it can manufacture in the gestalt of a -**** constituent.

[0035]the sol which manufactured [above-mentioned] — the sol of the hyperviscosity which condensed a -**** constituent or it — adding lithium salt of the chemical formula 3 to a -**** constituent — ion conductivity — sol, when obtaining a -**** constituent, addition of lithium — sol — both the concentration front stirrups of a -**** constituent are possible after concentration, and the addition is 1 to 70 % of the weight on the basis of the weight of a constituent.

[0036]The organic solvent used for manufacture of a constituent Ethanol, methanol, a tetrahydrofuran, It is one or more sorts of organic solvents chosen from organic solvents, such as acetonitrile, N-methyl pyrrolidone (NMP), dimethylformamide (DMF), propylene carbonate, and dimethoxyethane, and independent or it is used as a mixture. An organic solvent is usually added at 1 to 70% of the weight of a rate on the basis of the weight of a constituent.

[0037]moreover — in the above-mentioned constituent — sol — in order to promote a -**** reaction — acetic acid and trifluoroacetic acid — and — in addition to this — The acid catalyst of organic acid etc. or pyridine, and 4 - (N,N- dimethylamino) it is also possible to use basic catalysts, such as pyridine and cobalt dichloride.

[0038]the ion conductivity obtained above — sol — if a -**** constituent is applied on a base material by the method used in the usual solution coating method and a reaction is advanced under decompression or the pressure of an atmospheric pressure field by 30 - 130 **, a polymers ion conduction film will be manufactured.

[0039]such detailed ion conductivity — sol — a -**** constituent being applied with spin coating, bar coating, or the usual solution coating method on an electrode, a glass plate, or other solid support, and it being 20-130 ** and it, For 1 hour - two weeks, if a reaction is preferably advanced under decompression or the pressure of an atmospheric pressure field one day - about one week, Transparence and a mechanical property are excellent, in ordinary temperature, it is completely amorphous, and the ion-conductive thin film of the polysiloxane group material

more than $1 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ is provided for the ionic conductivity in ordinary temperature.

[0040]In this invention, polyalkylene oxyglycol and/or its derivative, reacting to IA-TAOS — sol — become a —**** precursor and pass hydrolysis and a polymerization process under TAOS and a catalyst — organic-inorganic matter hybrid of a polysiloxane matrix is provided, and the mechanical property of the thin film obtained eventually is raised.

[0041]At this time, the side chain of the polyalkylene oxy of PAGTAS carries out the operation which provides the outstanding compatibility with the polyalkylene oxyglycol added for ion conduction, electrolyte salt (A^+B^-), and/or its alkyl ether. Polyethyleneoxy glycol and/or ether, With the side chain of the polyalkylene oxy of a polysiloxane, a complex is formed by methods, such as a positive ion of lithium salt, and a coordinate bond, a thin film carries out the role it is made to have the ion conduction characteristic, and a polysiloxane network maintains the mechanical property of a thin film, namely, polyalkylene oxyglycol and/or ether, and sol — the mechanical property excellent in the polymers ion conduction film of this invention and the ion conduction characteristic which stood high are given with the structural characteristic which the polysiloxane network of a —**** precursor and the side chain of polyalkylene oxy make.

[0042]these polyalkylene oxyglycol and its derivative — sol — as compared with a —**** precursor, it is used by one 0.1 to 5 times the quantity of this with a molar fraction. If there is more range of the quantity of such polyalkylene oxyglycols and the derivative of those than the above-mentioned range, phase separation will happen in a polymers ion conduction film, or the mechanical property of a thin film will fall, and on the contrary, if less than a mentioned range, the ionic conductivity of the formed thin film will become low.

[0043]the sol of above-mentioned this invention — a —**** precursor melting into common organic solvents, such as acetonitrile, a tetrahydro franc, dichloromethane, and acetone, very much easily, and being mixed with electrolyte salt — ion conductivity — sol — a —**** constituent is formed.

[0044]this time — lithium salt — sol — it is preferably contained by one 0.1 to 5 times the quantity of this 0.01 to 10 times by a mole ratio to a —**** precursor. There is a problem that they will be crystallized and ionic conductivity will fall if there are more contents of lithium salt than a mentioned range, and there is a problem that the ion concentration which they will conduct if there are few the contents than a mentioned range is too low, and ionic conductivity falls.

[0045]On the constituent and conduction film of this invention, both other polymer electrolytes like polyethylene oxide and polyvinylidene fluoride (PVdF) are also mixable.

[0046]In the constituent of this invention, in order to improve heat resistance characteristics, a mechanical property, or a working characteristic, The usual antioxidant by which publicly known is widely carried out to those etc. who have the usual knowledge in this industry, The additive agent and/or the bulking agent, for example, the silica, carbon black, natural graphite, the artificial graphite, the ethylene-propylene-diene monomer (EPDM), and/or polyvinyl fluoride (PVDF) of various kinds, such as a color, paints, lubricant, and a thickener, can be mixed further.

[0047]the polymers ion conduction film by this invention — the sol of this invention — since it can manufacture using the film formation process by the method of general solution coating solution casting etc. from a —**** constituent, it has a subordinate advantage simple [the process of manufacturing a thin film], and economical. By adjusting the length and the end group of not only it but polyoxyalkylene, Since the adhesive strength of filmy voice is excellent and the polymers ion conduction film which has the high ion conduction characteristic can be manufactured in ordinary temperature, A possibility of being applied to all the electrochemical elements of a cell, a sensor, an electric discoloration device (electro chronic devices), etc. is very high.

[0048]Although an example is referred to and this invention is explained in more detail hereafter, the range of this invention is not limited only to the following example,

[0049]The abbreviation used in a specification and an example is as follows.

— The trialkoxysilane and PEGMe by which PAGTAS:polyalkylene glycol substitution was carried out : Polyethylene-glycol methyl ether and TEOS: A tetraethoxysilane and IP-TEOS : 3-

isocyanatepropyl triethoxysilane and THF. ; Tetrahydrofuran and DMF : Dimethylformamide and PEG : Polyethylene-glycol and NMP : N-methyl pyrrolidone and Mn: Number average molecular weight[0050]

[Example]example 1(sol synthetic-AGTAS of -**** precursor)35g PEGMe (number average molecular weight: — 350.) Manufacturer: It is di-n as a catalyst after adding gradually the solution which melted Aldrich in THF (40 ml) at ordinary temperature in the solution which melted 25-g IP-TEOS (manufacturer: Aldrich) in THF (50 ml). — 1 ml of butyl CH[NJ] laurate was added, and it mixed. After making it react, having maintained the reaction solution in temperature of 70 **, and stirring it for 8 hours, the solvent was evaporated and a solid output was acquired, filtering the acquired output and drying it after washing in cold water, after making hexane/THF (90:10%v/v) reprecipitate 2 to 3 times — the yield of 90% — sol — the -**** precursor was obtained.

Ultimate analysis : C (%) H (%) N (%) O (%) meter ** Value: 51.1 9.02 2.38 32.7 Fruit ** Value: 51.7 8.98 2.28 31.9[0051]the sol manufactured in this way — the infrared analysis result of a -**** precursor is shown in drawing 1. The absorption band by -NCO near 2250cm^{-1} disappears, and 3350cm^{-1} — near 3400cm^{-1} (N-Hstretching band of urethane), Absorption appeared 2800 — near 2900cm^{-1} (aliphatic series C-H stretching band), and in near 1730cm^{-1} (C=O band of urethane). This shows that the isocyanate group of IP-TEOS which is a reactant was thoroughly replaced by polyethyleneoxy glycol monomethyl ether, and was changed into the urethane group.

[0052]the manufactured sol — in $^1\text{H-NMR}$, if a -**** precursor is analyzed by $^1\text{H-NMR}$ and $^{13}\text{C-NMR}$. The functional group peak (peak) which corresponds to -NH of urethane in 5.2 ppm could be checked, and the functional group peak (peak) which corresponds to the carbonyl group of urethane in 157.5 ppm was able to be checked in $^{13}\text{C-NMR}$. this — the sol of this invention — a -**** precursor shows that it is replaced by a polyethyleneoxy glycol group and ethylene oxy groups.

[0053]The result of DSC analysis of a precursor is shown in drawing 2. The endothermic peak which ****s in the glass transition temperature (T_g) of abbreviation-68 ** and the melting point near -8 ** (T_m) and which was carried out broadcloth (broad) is shown.

[0054]if it removes changing respectively the number average molecular weight of Example 2 and 3PEGMe to 550 and 750 — the same method as Example 1 — sol — the -**** precursor was manufactured. the manufactured sol — the yield of a -**** precursor is as being shown in the following table 1.

[0055]

[Table 1]

実施例	IP-TEOS(%)	ポリエチレンオキシングリコールモノメチルエーテル		収率(%)
		数平均分子量(Mn)	使用量(g)	
2	12.5	550	27.5	25
3	13	750	37	30

[0056]To the precursor 0.60g (3mmol) obtained in example 4 (sol ion conductivity containing a -**** precursor sol manufacture of a -**** constituent) Example 1. After adding PEG (number average molecular weight 300) of 0.4 g of HCl solution (0.15N), 1.1 g of ethyl alcohol, 1.8 g of DMF and 0.42-g TEOS (6mmol), and 3.6mmol, it stirred violently at ordinary temperature for five days, making it condense at ordinary temperature until 30% of weight loss occurs under decompression, for one day and also after it maintains reaction temperature at 60 **, and stirring, — hyperviscous sol — the -**** constituent was obtained. subsequently — filtering using a 0.45-micrometer Teflon injector filter, after adding 0.16 g of lithium trifluoromethanesulfonate (LiCF_3SO_3) and stirring for 10 minutes at ordinary temperature — the ion conductivity of the suitable viscosity for casting — sol — the -**** constituent was obtained.

[0057] Example 5 — 25 (ion conductivity sol manufacture of ~~****~~ constituent) lithium salt, and sol — if it removes carrying out quantity of a ~~****~~ precursor, TEOS, and PEG as in the following table 2 — the same method as Example 4 — sol — the ~~****~~ constituent was manufactured.

[0058]

[Table 2]

実施例	PEGTAS (mmol)	エタノール (mmol)	0.15N HCl (mmol)	DMF (mmol)	LiCF ₃ SO ₃ ([EG]/[Li] モル比)	TEOS (mmol)	PEG (mmol)
5	1	8	8	2	35	2	0.4
6	1	8	8	2	25	2	0.4
7	1	8	8	2	20	2	0.4
8(比較)	0	8	8	2	15	2	0.4
9	0.1	8	8	2	15	2	0.4
10	0.3	8	8	2	15	2	0.4
11	1.5	8	8	2	15	2	0.4
12	1.8	8	8	2	15	2	0.4
13	1	8	8	2	15	0	0.4
14	1	8	8	2	15	0.5	0.4
15	1	8	8	2	15	1	0.4
16	1	8	8	2	15	1.5	0.4
17	1	8	8	2	15	2.5	0.4
18	1	8	8	2	15	3	0.4
19	1	8	8	2	15	2	0.2
20	1	8	8	2	15	2	0.22
21	1	8	8	2	15	2	0.26
22	1	8	8	2	15	2	0.28
23	1	8	8	2	15	2	0.3
24	1	8	8	2	15	2	0.35
25	1	8	8	2	15	2	0.5

[0059] the sol manufactured in 26 to example 27 Examples 2 and 3 — if it removes having used the ~~****~~ precursor respectively — the same method as Example 4 — sol — the ~~****~~ constituent was manufactured.

[0060]

[Table 3]

実施例	PEGTAS (PEGMeのMn) (mmol)	エタノール (mmol)	0.15N HCl (mmol)	DMF (mmol)	LiCF ₃ SO ₃ ([EO]/[Li] モル比)	TEOS (mmol)	PEG (mmol)
26	1(550)	8	8	2	15	2	0.4
27	1(750)	8	8	2	15	2	0.4

[0061]The number average molecular weight (Mn) of Example 28 – 31PEG 200 and 400, 600 and — if it is made to change to 1000 respectively and removes using lithium pel chlorate instead of lithium trifluoro methanesulfonate — the same method as Example 4 — sol — the —*** constituent was manufactured.

[0062]

[Table 4]

実施例	PEGTAS (PEGMeのMn) (mmol)	エタノール (mmol)	0.15N HCl (mmol)	DMF (mmol)	LiClO ₄ ([EO]/[Li] モル比)	TEOS (mmol)	PEG (mmol)
28	1(350)	8	8	2	15	2	0.4(200)
29	1(350)	8	8	2	15	2	0.4(400)
30	1(350)	8	8	2	15	2	0.4(600)
31	1(350)	8	8	2	15	2	0.4(1000)

[0063]After adding 0.4 g of HCl solution (0.15N), 1.1 g of ethyl alcohol, 1.8 g of DMF, and 0.42-g TEOS (6mmol) to the precursor 0.60g (3mmol) obtained in example 32 Example 1, it stirred at ordinary temperature for three days. PEGMe (number average molecular weight =350) of 0.32-g LiCF₃SO₃ and 3.6mmol was mixed with 1.1 g of ethyl alcohol, and 1.8 g of DMF, and after stirring for 30 minutes, heating at 50 **, it cooled to the room temperature and mixed in the above-mentioned solution. subsequently, sol — it was made to condense, distilling under decompression of the solution and side reaction thing which were used for the —*** reaction the time of 50% of weight loss — sol with high viscosity — the —*** constituent was obtained.

[0064]if it removes changing the number average molecular weight of example 33PEG to 8000 — the same method as Example 32 — sol — the —*** constituent was manufactured.

[0065]the sol obtained in example 34 Example 1 — to the —*** precursor 0.60g (3mmol). After adding PEG (number average molecular weight Mn=600) of 0.4 g of HCl solution (0.15N), 1.1 g of ethyl alcohol, 1.8 g of DMF, 0.42-g TEOS (6mmol), and 3.6mmol, it stirred at ordinary temperature for two days. Subsequently, reaction temperature was raised to 50 ** and stirred for 12 hours. It was made to condense, distilling a reactant under decompression. the time of 30% of weight loss — sol with high viscosity — the —*** constituent was obtained.

[0066]the sol obtained from example 35 Example 2 — the —*** precursor 1.60g — 0.8 g of HCl solution (0.15N). After adding PEGMe (number average molecular weight =550) of 2.1 g of ethyl alcohol, 2.8 g of DMF, 0.9-g TEOS, and 5.6mmol, it stirred further for two days after stirring at ordinary temperature at 60 ** for two days. Subsequently, 0.35 g of lithium trifluoro methanesulfonate was added, and it stirred for 20 minutes at ordinary temperature. the sol with high viscosity made to condense distilling a reactant under decompression — the —*** constituent was obtained.

[0067]After the solution manufactured in Example 4 on the indiumtinoxide (ITO) glass plate etched into 1–2 mm of example 36 abbreviation is dropped, Laurel (Laurell) Using the spin coating machine of a shrine, it was made to rotate for 60 seconds and the 80-micrometer-thick

thin film was uniformly coated at 1000–2000 rpm. Having put into vacuum oven and raising temperature gradually, after allowing this to stand about one week at a room temperature, reduced pressure drying was carried out by 120 °C for 8 hours, and the transparent polymer thin film was manufactured. The thermal stability of the manufactured polymers ion conduction film is determined using a thermo gravity thermometric analysis meter, and shows drawing 3 the result. [0068] The ionic conductivity of the ionic conductivity experiment profitable *** polymer thin film measured and determined ion conduction resistance with impedance measuring equipment, after removing a solvent and a volatile residue, moisture, etc. under the high vacuum for the manufactured high polymer film with the vacuum pump. In order to reduce an error of measurement and to secure reproducibility at this time, ionic conductivity was continued and measured under the vacuum, and the stable conductivity was measured, after maintaining a vacuum until change beyond it does not appear in conductivity. Metra Corp (Mettler) by which the temperature of a sample is precisely controllable to 0.2 °C at the time of necessity A sample is located on the glass electrode in the inside of hot stage (hot stage) (FP 82HT) of a shrine, It is again placed into vacuum devices and it enabled it to measure change of the conductivity by a temperature change in real time (in situ). the used impedance measuring equipment — Saner — it is electric (Zahner Electric) It is IM5d of a shrine.

Spectral and analytic vessel (spectrum analyzer) with which the acquired impedance spectrum (impedance spectrum) was built in itself. It set up on the basis of the equivalent circuit used and designed, and resistance of the solid electrolyte was measured.

The ionic conductivity in the ordinary temperature of the solid electrolyte which consists of a polymers ion conduction film of Example 36 measured by such a method was $1.4 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$, and glass transition temperature was -55 °C.

[0069] the sol obtained in 37 to example 51 Examples 5–35 — except for using a *** constituent respectively, the polymers ion conduction film was manufactured by the same method as Example 36. The ionic conductivity in the ordinary temperature of the polymers ion conduction film manufactured in this way was measured. The ionic conductivity and glass transition temperature in ordinary temperature of a polymers ion conduction film by the used constituent are shown in the following table 5.

[0070]

[Table 5]

実施例	組成物	Tg(°C)	伝導度(S/cm)
37	実施例 5	-56	8.1×10^{-5}
38	実施例 6	-49	5.2×10^{-6}
39	実施例 7	-45	8.7×10^{-5}
40	実施例10	-36	4.1×10^{-6}
41	実施例11	-41	1.3×10^{-4}
42	実施例12	-45	8.7×10^{-5}
43	実施例21	-58	5.26×10^{-5}
44	実施例31	-	4.6×10^{-4}
45	実施例24	-44	8.41×10^{-5}
46	実施例25	-	5.0×10^{-5}
47	実施例26	-	1.6×10^{-4}
48	実施例27	-	1.0×10^{-4}
49	実施例32	-	1.0×10^{-5}
50	実施例34	-	1.0×10^{-5} 以下
51	実施例35	-	3.0×10^{-4}

[0071]the sol manufactured in the example 52 (comparative example) above-mentioned example 8 (comparison) — the polymers ion conduction film was manufactured by the same method as the above-mentioned Example 36 using the —*** constituent. The polymer thin film manufactured in this example broke easily, its mechanical property was inferior, glass transition temperature was -26 **, and ionic conductivity was 3.1×10^{-6} S/cm.

[0072]Ionic conductivity was measured about the polymers ion conduction film manufactured in the example 53 (ion conduction characteristic by temperature change) above-mentioned examples 36, 47, and 48, changing temperature. The graph of the reciprocal function of those log ionic conductivity and temperature shows the result to drawing 4. The manufactured polymers ion conduction film shows still larger ionic conductivity as temperature goes up, so that it may accept from drawing 4. When such log ionic conductivity is illustrated by the paragraph about the reciprocal of temperature, as shown in drawing 4, not a straight line but a curve is shown. In the case of the polymer thin film manufactured in Examples 47 and 48, it turns out that change of the ionic conductivity by temperature is small as compared with Example 36.

[0073]After making 0.11M lithium trifluoro methanesulfonate solution immerse the polymers ion conduction film manufactured in the example 54 above-mentioned example 50, it was made to dry it for 48 hours. The ionic conductivity in the ordinary temperature of the polymer thin film processed in this way was 3×10^{-5} S/cm.

[0074]The constituent obtained in the example 55 above-mentioned example 36 was made to mix 0.2g of polyvinylidene fluoride, and the acetone 1g. The mixture was coated on the base material, it was made to dry and the polymers ion conduction film was manufactured. The ionic conductivity in the ordinary temperature of the polymer thin film manufactured in this way was 8×10^{-5} S/cm.

[0075]if it removes changing PEG of example 56, 0.5mmol to PEGMe (Mn=550) of 0.8mmol — the same method as Example 25 — sol — the —*** constituent was manufactured. The polymers electrolyte film manufactured using the constituent showed the ionic conductivity in the ordinary

temperature of Tg of -62 **, and 1.6×10^{-4} s/cm.

[0076]

[Effect of the Invention]The polymers ion conduction film of this invention has high ionic conductivity, and can remove it with the freestanding film (free standing film) after manufacture. Since it is stabilized electrochemically and the adhesive property is excellent in the case of re-adhesion, it is applicable to a lithium ion battery, a solid electrochemical element, etc. useful.

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-166114

(43) 公開日 平成11年(1999) 6月22日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	F I	
C 0 8 L 7/1/02		C 0 8 L 71/02	
B 0 5 D 5/12		B 0 5 D 5/12	B
C 0 8 K 3/04		C 0 8 K 3/04	
	3/24		3/24
	3/36		3/36
審査請求 未請求 請求項の数12 O L (全 13 頁) 最終頁に続く			

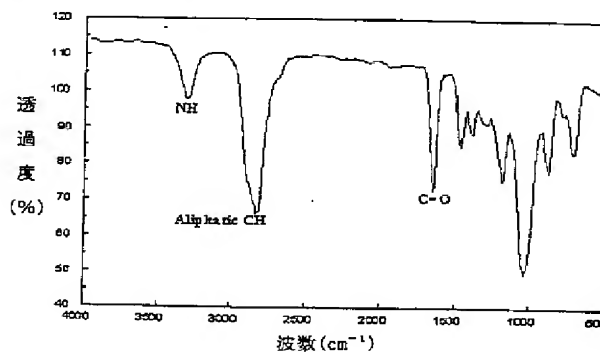
(21) 出願番号	特願平10-228238	(71) 出願人	591066339 財団法人韓国化学研究所 大韓民国大田広域市儒城区長洞100番地
(22) 出願日	平成10年(1998) 8月12日	(72) 発明者	金銀慶 韓国大田広域市儒城区新城洞 大林 ドウ ラエ アパートメント 101-702
(31) 優先権主張番号	1 9 9 7 P 3 8 3 0 8	(72) 発明者	李明勳 韓国大田広域市儒城区渡龍洞 ヒウンダイ アパートメント 103-206
(32) 優先日	1997年 8月12日	(72) 発明者	高成泰 韓国大田広域市儒城区新城洞155番地
(33) 優先権主張国	韓国 (K R)	(74) 代理人	弁理士 浅村 皓 (外3名)
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 ゾルゲル組成物及びそれから製造された高分子イオン伝導膜

(57) 【要約】 (修正有)

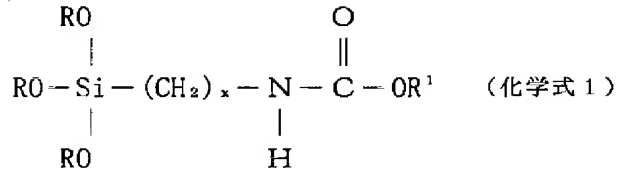
【解決手段】 ポリアルキレングリコールー置換されたトリアルコキシシラン(PAGTAS)、ポリエチレングリコール及び／又はアルキルエーテル、テトラアルコキシシラン(TAOS)、塩酸、1種以上の有機溶媒及び／又はリチウム塩を混合し、場合によっては、濃縮して得られたゾルゲル組成物、上記得られた組成物を溶液加工法等の通常的な方法でコーティングして得られた高分子イオン伝導膜、及びそれらを用いた固体電気化学素子。

【効果】 相分離がなく、接着特性が強く、電極に対する接着力が強く、常温において $1 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ 以上のイオン伝導度を有する高分子イオン伝導膜を提供できる。

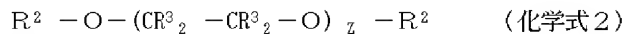


【特許請求の範囲】

【請求項1】 化学式1のポリアルキレングリコールー置換されたトリアルコキシシラン1～90重量%、テトラアルコキシシラン(TAOS)10～95重量%、塩酸、有機溶媒及び化学式2のポリアルキレングリコール及び／又はア



【化2】

【化3】 $\text{A}^+ \text{B}^-$ (化学式3)

上記式等において：Rは、メチル、エチル、プロピル等を含む炭素数10以下の低級アルキル基であり、Xは、1乃至10の値を表し、 R^1 は、Rと同一の意味を表すか、又は $-(\text{CR}^3_2-\text{CR}^3_2-\text{O})_y-\text{R}$ （式中、yは1乃至50の値を表す。）であり、 R^2 は、H又はRと同一の意味を表し、 R^3 は、H、 CH_3 又はFを表し、Zは、1乃至50の値を有し、 A^+ は、 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 等の陽イオンを表し、 B^- は、 ClO_4^- 、 CF_3SO_3^- 、 $\text{N}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2^-$ 、 BF_4^- 、 PF_6^- 、 AsF_6^- 等の陰イオンを表す。

【請求項2】 得られた組成物を常温乃至130℃の間の温度で攪拌した後、重量比で10～90%の範囲内で大気圧又は減圧下で濃縮させて、高粘度にすることを特徴とする請求項1記載のゾルーゲル組成物。

【請求項3】 用いられた有機溶媒は、エタノール、メタノール、テトラヒドロフラン、アセトニトリル、N-メチルピロリドン、ジメチルホルムアミド(DMF)、プロピレンカーボネート及びジメトキシエタン等の通常的な有機溶媒の中から選ばれる1種以上の有機溶媒であり、組成物の全体重量を基準にして、1～70重量%の割合で含まれることを特徴とする請求項1又は2記載のゾルーゲル組成物。

【請求項4】 シリカ、カーボンブラック、天然黒鉛、人造黒鉛、エチレン-プロピレン-ジエンモノマー(EPDM)及びポリビニルフルオライド(PVdF)よりなる群から選ばれる1種以上の化合物を更に含むことを特徴とする請求項1又は2記載のゾルーゲル組成物。

【請求項5】 ポリアルキレングリコールー置換されたトリアルコキシシランが、ポリエチレングリコールー置換されたトリアルコキシシランである請求項1又は2記載のゾルーゲル組成物。

【請求項6】 テトラアルコキシシランが、テトラエトキシシランである請求項1又は2記載のゾルーゲル組成物。

【請求項7】 アルカリ金属塩が、リチウムである請求項1又は2記載のゾルーゲル組成物。

【請求項8】 化学式1のポリアルキレングリコールー

ルキルエーテル1～90%、及び場合によっては、化学式3のアルカリ金属塩1～70重量%を含むゾルーゲル組成物。

【化1】

置換されたトリアルコキシシラン、テトラアルコキシシラン(TAOS)、塩酸、有機溶媒、化学式2のポリエチレングリコール及び／又は該誘導体を混合し、場合により、化学式3のリチウム塩を更に混合させることを含む、請求項1によるゾルーゲル組成物の製造方法。

【請求項9】 得られたゾルーゲル組成物を、リチウム塩を混合させる前又は後に、常温乃至130℃の間の温度で攪拌した後、重量比で10～90%の範囲内で大気圧又は減圧下で濃縮させ、高粘度のゾルーゲル組成物に作ることを含む請求項5記載のゾルーゲル組成物の製造方法。

【請求項10】 請求項1によるイオン伝導性ゾルーゲル組成物を、電極又は支持体上にスピンコーティング又はキャストリング、ディップコーティング、バーコーティング等の通常的な溶液加工法でコーティングして製造される、常温イオン伝導度 10^{-3} ～ 10^{-8} S/cmの高分子イオン伝導膜。

【請求項11】 イオン伝導性ゾルーゲル組成物に、可塑剤、増粘剤及び硬化剤又は他のイオン伝導性重合体を添加して製造される請求項10記載の高分子イオン伝導膜。

【請求項12】 高分子イオン伝導膜を、電解質塩が溶けている溶液で浸漬処理して製造される請求項10又は11記載の高分子イオン伝導膜。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野及びその分野の従来技術】本発明は、ゾルーゲル組成物及びそれを用いた高分子イオン伝導膜、及びそれらの製造方法に関する。詳しくは、本発明は、加工が容易であり、高分子イオン伝導膜の製造が容易なイオン伝導性ゾルーゲル組成物、及び常温において機械的強度が優れていて、且つ、高いリチウムイオン伝導度を有する高分子イオン伝導膜及びそれらの製造方法に関する。更に詳しく説明すると、本発明は、ポリエチレングリコールー置換されたトリアルコキシシラン(PAGTAS)のようなポリアルキレングリコールー置換されたトリアルコキシシラン(PAGTAS)、テトラエトキシシラン(TEOS)のようなテトラアルコキシシラン(TAOS)及びリ

チウム塩のようなアルカリ金属塩を主成分とするイオン伝導性ゾルーゲル組成物、そして、イオン伝導性ゾルーゲル組成物を加工して、機械的特性が優れ、接着力が強く、常温において高いイオン伝導度を有する高分子イオン伝導膜及びそれらの製造方法を提供することである。好ましくは、本発明のイオン伝導性ゾルーゲル組成物は、ポリアルキレングリコールー置換されたトリアルコキシシラン(PAGTAS)、テトラアルコキシシラン(TAOS)及びアルカリ金属塩から成る。

【0002】固体電解質を用いる電気化学素子は、従来の液体電解質を用いる電気化学素子に比し、溶液の漏れる恐れがなく、薄膜型での製造が可能であり、小型で製造できる長所があるので、携帯用電子製品や自動車等に容易に用いられる長所がある。特に、固体重合体電解質薄膜は、高い充放電効率を有する化学電池を提供することができ、種々な型の電池形態が可能であり、軽いため、従来から集中的な研究及び開発の対象となってきた。

【0003】このような長所を有する固体化学電池の製造において、最近では、電解質として重合体性化合物を用いる方法が開発されているが、これは、重合体が薄膜形態で製造することができ、塩を溶解させ、イオン透過性を有しているため、電解質として利用可能であるからである。また、固体電解質の場合、電池抵抗が小さく、小さい電流密度下においても電流の流れが大きい長所があるからである。

【0004】前述のとおり、固体化学電池に用いられる高分子イオン伝導性薄膜は、イオン伝導性と機械的物性が良好でなければならないが、重合体マトリックスの分子量又はガラス転移温度のような物理的性質のみを変化させることだけでは、両者を共に向上させることが困難であるため、イオン伝導性と機械的物性を共に向上させるための新たな重合体電解質の開発が求められている。

【0005】パウアー(Bauer)等は、米国特許第4,654,279号において、固体電解質の機械的物性を向上させるために、交差結合された重合体の連続するネットワーク、機械的支持相のマトリックスを通じてイオンの伝達通路を提供するイオン伝導相からなる、2種の連続相を有する伝導性液体重合体の二重ネットワークを用いた電池を発表した。

【0006】ルメオト(Le Mehaute)等は、米国特許第4,556,614号において、鉛体形成用重合体1種以上と、上記重合体において鉛体化されたイオン化可能なアルカリ塩1種以上とを含む電気化学素子用固体電解質と、上記鉛体形成用重合体が、架橋結合工程中に無晶形状態で混合されることを特徴とする上記固体電解質の製造方法を開示した。

【0007】シア(Xia)等は、オリゴオキシメチルメタアクリレートを重ねて製造される、重合体イオン電解質について発表した(Solid State Ionics, 1984, 14,

221~224)。

【0008】しかし、上記の発明において製造される重合体電解質は、重合体薄膜の製造時、完全非結晶性(無晶質)の薄膜を製造し難いので、製造された重合体薄膜のイオン伝導度が温度によって大きく変わり、常温におけるイオン伝導度が経時により差が出るので、実際に素子に適用する場合問題となる。また、イオン伝導が行われるとき、重合体主鎖に側鎖に置換されているポリオキシエチレン単位の鎖運動によりイオンが移動していくので、イオン伝導が遅くなり、電池や固体電気化学素子に応用するのに困難性があった。かかるポリオキシエチレン側鎖の運動は一般的に遅いので、重合体フィルムにおけるイオン伝導は非効率である。

【0009】従って、上記の方法で製造される重合体電解質は、常温におけるイオン伝導度が低く(1×10^{-5} S/cm以下)、且つ電極に対する接着力が悪いので、電解質膜に亀裂を起こし、電気化学素子の寿命を縮める要因となっていた。

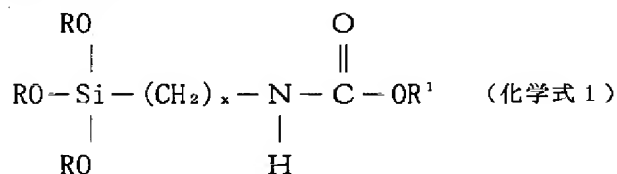
【0010】このような問題を解決するための方法の一つとして、最近、更に柔軟な鎖構造と低いガラス転移温度を有する、ポリシロキサン誘導体の開発に焦点が合っている。スミドとその同僚そしてフィッシュとその同僚等は、低分子量ポリエチレングリコール(PEG)単位を、ポリ(ハイドロゲンメチルシロキサン) [poly(hydrogen methylsiloxane)] の側鎖に置換させて、PEGの結晶化を防ぎ、常温におけるイオン伝導度が向上する結果を発表した(参考: J. Smid, D. Fish, I.M. Khan, E. Wu, G. Zhou, Silicon-based Polymer Science: A Comprehensive Resource, 113-123; Daryle Fish, Ishtiaq M. Khan, Johannes Smid, Makromol. Chem., Rapid Commun., 7, (1986) 115-120)。しかし、この場合、機械的強度を維持するために架橋反応が行われなければならないが、架橋された高分子は、イオン伝導度が低くなる問題を有している。また、ブリダ等は、ポリジメチルシロキサン-PEOを基本とした、ポリウレタン系の高分子を発表したが(参考: A. Bouridah, F. Dalar, D. Derou, Solid State Ionics, 15, (1985) 233)、非反応イソシアネートが残っているため、電気化学的安定性が低下する等、実際の電気化学素子に応用し難い問題点があった。

【0011】

【発明が解決しようとする技術的課題】このような問題点を解決するために、本発明者等は、ゴム弾性を有しながらイオン伝導が可能な重合体、特にイオン伝導性を与えるために、ポリオキシエチレンブロックが含まれたシロキサン高分子マトリックスについて研究した。その結果、本発明者等は、ポリアルキレングリコール(例、ポリエチレングリコール)ー置換されたトリアルコキシシラン、即ち、ゾルーゲル前駆体をゾルーゲル混合物に添加すると、それから製造されるイオン伝導性高分子薄膜

が、高いイオン伝導性及び優れた機械的特性を示すことを見出して、本発明を完成するに至った。

【0012】即ち、本発明者等は、ポリアルキレンオキシ単位で置換されたゾルーゲル前駆体が一般的な有機溶媒に溶解、このような前駆体とテトラアルコキシシラン(TAOS)及びポリアルキレンオキシグリコール又は／及びそのエーテル、リチウム塩等の電解質塩を含む組成物から、機械的特性が優れた高分子イオン伝導膜を製造することができる方法を見出し、適当な割合の電解質塩が混合されるとき、常温における伝導度が 10^{-4} S/cm以上に向上すると共に、フィルム状態でも接着力が優れた固体電解質膜を形成させることを見出した。このような高分子イオン伝導膜は、製造後にフリースタANDINGフィルム(free standing film)で取り外すことができ、電気化学的に安定し、再接着の際、接着性が優れているので、



【化5】



【化6】 $\text{A}^+ \text{B}^-$ (化学式3)

【0014】上記式等において：Rは、メチル、エチル、プロピル等を含む炭素数10以下の低級アルキル基であり、Xは、1乃至10の値を表し、 R^1 は、Rと同一の意味を表すか、又は $-(\text{CR}^3_2-\text{CR}^3_2-\text{O})_y-\text{R}$ （式中、yは1乃至50の値を表す。）であり、 R^2 は、H又はRと同一の意味を表し、 R^3 は、H、 CH_3 又はFを表し、Zは、1乃至50の値を有し、 A^+ は、 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 等の陽イオンを表し、 B^- は、 ClO_4^- 、 CF_3SO_3^- 、 $\text{N}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2^-$ 、 BF_4^- 、 PF_6^- 、 AsF_6^- 等の陰イオンを表す。

【0015】本発明のまた別の目的は、下記化学式1のポリアルキレングリコールー置換されたトリアルコキシシラン、テトラアルコキシシラン(TAOS)、塩酸、有機溶媒、及び下記化学式2のポリエチレングリコール及び／又はアルキルエーテルを混合し、場合によっては、下記化学式3のリチウム塩を更に混合し、130℃以下の温度で攪拌し、場合により濃縮させることを含むことを特徴とするゾルーゲル組成物の製造方法を提供することである。ゾルーゲル組成物の濃縮は、リチウムの添加前又は添加後に、減圧又は大気圧下で行われる。

【0016】本発明のまた別の目的は、高分子イオン伝導膜を提供することであって、上記イオン伝導性ゾルーゲル組成物を、電極又は支持体上にスピンコーティング又はキャストイング、ディップコーティング、バーコーティング等の通常の溶液加工法でコーティングして製造され、 10^{-3} ～ 10^{-8} S/cmの常温イオン伝導度を有する。

リチウムイオン電池及び固体電気化学素子に応用することができた。

【0013】

【課題を解決するための手段】従って、本発明の第一の目的は、下記化学式1のポリアルキレングリコールー置換されたトリアルコキシシラン1～90重量%、テトラアルコキシシラン(TAOS)10～95重量%、塩酸、有機溶媒、及び下記化学式2のポリエチレングリコール及び／又はアルキルエーテル1～90%、場合によっては、下記化学式3のリチウム塩1～70重量%を含むゾルーゲル組成物を提供することであって、その組成物は、リチウム塩の添加前又は添加後に、その重量を基準として、10～90%の範囲で濃縮し、高粘度ゾルーゲル組成物に作ることもできる。

【化4】

【0017】本発明は、上記高分子イオン伝導膜を、電解質塩が溶けている溶液に浸漬一処理させた、浸漬一処理された高分子イオン伝導膜もまた提供する。

【0018】更には、本発明は、また、上記高分子イオン伝導膜を用いて製造された、リチウム電池及びその他固体電気化学素子を目的とする。

【0019】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳しく説明する。

【0020】本発明の明細書において、“ゾルーゲル前駆体”とは、化学式1で表すポリアルキレングリコール（例、ポリエチレンオキシ単位）ー置換されたトリアルコキシシランを意味し、“ゾルーゲル組成物”とは、このようなゾルーゲル前駆体を含む組成物を意味する。

【0021】“ゾルーゲル前駆体”と称し、化学式1で表すポリアルキレングリコールー置換されたトリアルコキシシラン(PAGTAS)は、例えば、ポリエチレングリコールアルキルエーテル及び3-イソシアネートプロピルトリアルコキシシラン(IP-TAOS)から製造される。

【0022】本発明による高粘度のゾルーゲル組成物は、有機溶媒を含むゾルーゲル組成物を常温乃至130℃の間の温度で攪拌した後、重量比で10～90%の範囲内で大気圧又は減圧下で濃縮して製造される。本発明の明細書において、“ゾルーゲル組成物”は特別の指示がない限り、濃縮されるか又は濃縮されないゾルーゲル組成物を共に含み、“イオン伝導性ゾルーゲル組成物”はリチウム塩等の電解質塩を含むゾルーゲル組成物を意味し、厳格には区別しない。

【0023】“高粘度のゾルーゲル組成物”は、リチウム塩を混合させる前又はその後に、ゾルーゲル組成物を濃縮することにより製造され、従って、リチウム塩を含むか又は含まないこともあり得る。

【0024】本発明において用いられる有機溶媒は、エタノール、メタノール、テトラヒドロフラン、アセトニトリル、NMP、ジメチルホルムアミド(DMF)、プロピレンカーボネート及びジメトキシエタン等の、通常的な有機溶媒の中から選ばれる1種以上の有機溶媒であり、上記イオン伝導性ゾルーゲル組成物に通常1～70重量%の割合で用いられる。

【0025】本発明の高分子イオン伝導膜は、イオン伝導性ゾルーゲル組成物に、可塑剤、増粘剤及び硬化剤又は他のイオン伝導性重合体を、本発明の目的を損なわない範囲内で更に含ませて製造することもできる。これらの例は、シリカ、カーボンブラック、天然黒鉛、人造黒鉛、エチレン-プロピレン-ジエンモノマー(EPDM)及びポリビニルフルオライド(PVDF)であるが、これらのみに制限されるものではない。

【0026】本発明による高分子イオン伝導膜は、更には、電解質塩が溶けている溶液で浸漬処理して製造された、浸漬-処理された高分子イオン伝導膜であることもある。浸漬期間に、制限はないが、一般的に1時間～1週間である。

【0027】本発明のイオン伝導性ゾルーゲル組成物及びそれを用いて製造された高分子イオン伝導膜は、化学式1のポリアルキレングリコールで置換されたトリアルコキシシラン(PAGTAS)、テトラアルコキシシラン(TAOS)及び/又はリチウム塩を主成分として製造される。

【0028】本発明では、このようなゾルーゲル組成物を製造するとき、化学式1のポリアルキレングリコールで置換されたトリアルコキシシラン(PAGTAS)を用いて、リチウム塩及び混合物間の相分離を減少させ、有機-無機高分子鎖の相分離の程度を減少させるので、このように製造されたシロキサン高分子マトリックスを有する高分子イオン伝導膜は、常温において優れた機械的強度を維持することができる。

【0029】本発明によると、高分子イオン伝導膜の製造過程が簡便であるばかりでなく、機械的強度に優れ、接着力が強く、常温において高いイオン伝導度を有する高分子イオン伝導膜が提供できる。

【0030】本発明において、シロキサン高分子マトリックス基材として用いられる、ポリエチレングリコール-置換されたトリアルコキシシランを用いることができ、これは、ポリエチレングリコールモノアルキルエーテルを、触媒下で、3-イソシアネートプロピルトリエトキシシラン(IP-TEOS)等のイソシアネートアルキルトリアルコキシシラン(IA-TAOS)と反応させることにより得られる。

【0031】更に詳しくは、本発明において用いられる

ゾルーゲル前駆体(PAGTAS)の一例としてのポリエチレングリコール置換されたトリアルコキシシランは、ポリエチレングリコールモノメチルエーテル(PEGMe)のTHF溶液を、IP-TEOSのTHF溶液に常温で徐々に添加した後、触媒(例えば、ジ-n-ブチルチンジラウレート等)を滴下し、反応温度を60～80℃に維持しながら、5～12時間、攪拌下で反応させることにより得られる。上記反応混合物にヘキサン/THF溶液を加え、生成物を沈殿させた後、減圧下で蒸留するとPAGTASが得られる。市販されているIP-TEOSを用いても、本発明の範疇を外れない。

【0032】本発明のイオン伝導性ゾルーゲル組成物は、例えば、次の二つの方式で製造することができる。

【0033】第一の方式は、化学式1で表すゾルーゲル前駆体(PAGTAS)を精製した後、ここにTAOS、塩酸水溶液、有機溶媒、化学式2で表すポリアルキレングリコール(PAG)又はその誘導体を添加して、0.2～10日間、常温で攪拌してから30～70℃に加熱し、更に0.2～10日間攪拌して製造する。得られたゾルーゲル組成物に、電解質塩としてリチウム塩を組成物の重量を基準にして1～70重量%の量で加え、常温で攪拌すると、イオン伝導性ゾルーゲル組成物が製造される。このように得られたゾルーゲル組成物は、リチウム塩の添加前又は添加後に、重量比で10～90%の範囲内で濃縮させて、高粘度混合物の形態で製造することもできる。

【0034】第二の方式は、上記で得られたゾルーゲル前駆体(PAGTAS)を精製した後、ここにTAOS、塩酸水溶液、有機溶媒等を添加して混合物を製造し、得られた混合物を常温で攪拌した後、30～70℃に加熱して更に攪拌し、このように熟成させた反応混合物に、リチウム塩及びポリアルキレングリコール及び/又はその誘導体を加えて、更に30～70℃で攪拌して、目的とするイオン伝導性ゾルーゲル組成物を製造する。このように得られたイオン伝導性ゾルーゲル組成物は、上記第一の方式におけると同様に、リチウム塩の添加前又は添加後に濃縮させて、高粘度のイオン伝導性ゾルーゲル組成物の形態に製造することができる。

【0035】上記製造したゾルーゲル組成物又はそれを濃縮した高粘度のゾルーゲル組成物に、化学式3のリチウム塩を添加して、イオン伝導性ゾルーゲル組成物を得るとき、リチウム塩の添加は、ゾルーゲル組成物の濃縮前又は濃縮後共に可能であり、その添加量は、組成物の重量を基準にして1～70重量%である。

【0036】組成物の製造に用いられる有機溶媒は、エタノール、メタノール、テトラヒドロフラン、アセトニトリル、N-メチルピロリドン(NMP)、ジメチルホルムアミド(DMF)、プロピレンカーボネート及びジメトキシエタン等の有機溶媒から選ばれる1種以上の有機溶媒であり、単独又は混合物として用いられる。有機溶媒は、通常、組成物の重量を基準にして1～70重量%の割合で添加される。

【0037】また、上記組成物において、ゾルーゲル反応を促進させるために、酢酸、トリフルオロ酢酸、及びその他有機酸等の酸触媒又はピリジン、4-(N,N-ジメチルアミノ)ピリジン、コバルトジクロライド等の塩基性触媒を用いることも可能である。

【0038】上記で得られたイオン伝導性ゾルーゲル組成物を、通常の溶液コーティング法において用いられる方法で支持体上に塗布し、30～130℃で減圧又は大気圧領域の圧力下で反応を進行させると、高分子イオン伝導膜が製造される。

【0039】詳しくは、このようなイオン伝導性ゾルーゲル組成物を、電極又はガラス板又はその他の固体支持体上にスピンコーティング、バーコーティング又は通常の溶液コーティング方法で塗布し、それを20～130℃で、1時間～2週間、好ましくは1日～1週間程度、減圧又は大気圧領域の圧力下で反応を進行させると、透明且つ機械的特性が優れ、常温において完全に無晶形であり、常温におけるイオン伝導度が 1×10^{-4} S/cm以上のポリシロキサン基材のイオン伝導性薄膜が提供される。

【0040】本発明において、ポリアルキレンオキシグリコール及び／又はその誘導体は、IA-TAOSと反応してゾルーゲル前駆体となり、TAOSと触媒下で加水分解及び重合過程を経て、ポリシロキサンマトリックスの有機-無機ハイブリッドを提供し、最終的に得られる薄膜の機械的特性を向上させる。

【0041】このとき、PAGTASのポリアルキレンオキシの側鎖は、イオン伝導のために添加される、ポリアルキレンオキシグリコール、電解質塩 ($A^+ B^-$) 及び／又はそのアルキルエーテルとの優れた相溶性を提供する作用をする。ポリエチレンオキシグリコール及び／又はエーテルは、ポリシロキサンのポリアルキレンオキシの側鎖と共に、リチウム塩の陽イオンと配位結合等の方法で錯体を形成して、薄膜がイオン伝導特性を有するようにする役割をし、ポリシロキサンネットワークは、薄膜の機械的特性を維持するようにする。即ち、ポリアルキレンオキシグリコール及び／又はエーテルと、ゾルーゲル前駆体のポリシロキサンネットワーク及びポリアルキレンオキシの側鎖がなす構造的特性により、本発明の高分子イオン伝導膜は、優れた機械的特性と卓越したイオン伝導特性が与えられる。

【0042】これらのポリアルキレンオキシグリコール及びその誘導体は、ゾルーゲル前駆体に比して、モル分率で0.1～5倍の量で用いられる。これらのポリアルキレンオキシグリコール及びその誘導体の量の範囲が、上

記の範囲より多いと、高分子イオン伝導膜において相分離が起こるか又は薄膜の機械的特性が低下し、反対に、上記範囲より少ないと、形成された薄膜のイオン伝導度が低くなる。

【0043】前述の本発明のゾルーゲル前駆体は、アセトニトリル、テトラヒドロフラン、ジクロロメタン、アセトン等の一般的な有機溶媒に大変溶けやすく、電解質塩と混合されてイオン伝導性ゾルーゲル組成物を形成する。

【0044】このとき、リチウム塩は、ゾルーゲル前駆体に対し、モル比で0.01～10倍、好ましくは0.1～5倍の量で含まれる。リチウム塩の含量が、上記範囲より多いと、それらが結晶化されてイオン伝導度が低下する問題点があり、その含量が、上記範囲より少ないと、伝導されるイオン濃度が低すぎてイオン伝導度が低下する問題点がある。

【0045】また、本発明の組成物及び伝導膜には、ポリエチレンオキサイド、ポリビニリデンフルオライド(PVdF)のような、他の高分子電解質を共に混合することもできる。

【0046】本発明の組成物には、耐熱特性、機械的特性又は加工特性等を改善するために、当業界における通常の知識を有する者等に広く公知されている、通常の酸化防止剤、染料、顔料、潤滑剤、増粘剤等のような、各種の添加剤及び／又は充填剤、例えば、シリカ、カーボンブラック、天然黒鉛、人造黒鉛、エチレン-プロピレン-ジエンモノマー(EPDM)及び／又はポリビニルフルオライド(PVDF)を更に混合させることができる。

【0047】本発明による高分子イオン伝導膜は、本発明のゾルーゲル組成物から溶液キャスト法等の一般的な溶液コーティングの方法によるフィルム形成工程を用いて製造することができるので、薄膜を製造する工程が単純且つ経済的である付随的な利点を有している。そればかりでなく、ポリオキシアルキレンの長さ末端基を調節することで、薄膜状態の接着力が優れると共に、常温において、高いイオン伝導特性を有する高分子イオン伝導膜を製造することができるので、電池、センサー、電気変色装置(electro chronic devices)等の全ての電気化学素子に適用される可能性がとて高い。

【0048】以下、本発明を、実施例を参考にしてより詳しく説明するが、本発明の範囲が下記実施例にのみ限定されるものではない。

【0049】明細書及び実施例において用いられる略語は、次のとおりである。

- ・ PAGTAS : ポリアルキレングリコール-置換されたトリアルコキシシラン
- ・ PEGMe : ポリエチレングリコールメチルエーテル
- ・ TEOS : テトラエトキシシラン
- ・ IP-TEOS : 3-イソシアネートプロピルトリエトキシシラン
- ・ THF : テトラヒドロフラン
- ・ DMF : ジメチルホルムアミド
- ・ PEG : ポリエチレングリコール
- ・ NMP : N-メチルピロリドン

・ Mn : 数平均分子量

【0050】

【実施例】実施例1（ゾルーゲル前駆体の合成：PAGTA S）

35g のPEGMe（数平均分子量：350、製造元：Aldrich 社）をTHF（40ml）に溶かした溶液を、25g のIP-TEOS（製造元：Aldrich 社）をTHF（50ml）に溶かした溶液に常温で徐々に添加した後、触媒として、ジ-n-ブチル

元素分析： C(%) H(%)
計 算 値： 51.1 9.02
実 験 値： 51.7 8.98

【0051】このように製造されたゾルーゲル前駆体の赤外線分析結果を図1に示す。2250cm⁻¹付近の-NCOによる吸収帯が消え、3350cm⁻¹～3400cm⁻¹付近（ウレタンのN-H stretching band）、2800～2900cm⁻¹付近（脂肪族C-H stretching band）及び1730cm⁻¹付近（ウレタンのC=O band）において吸収が現れた。これは、反応物であるIP-TEOS のイソシアネート基が、ポリエチレンオキシグリコールモノメチルエーテルにより完全に置換されてウレタン基に変換されたことを示す。

【0052】また、製造されたゾルーゲル前駆体を、¹H-NMR 及び¹³C-NMR で分析すると、¹H-NMR では、5.2ppmにおいてウレタンの-NH に該当する作用基ピーク（peak）を確認することができ、¹³C-NMR では、157.5ppmにおいてウレタンのカルボニル基に該当する作用基ピーク（p

ech）を確認することができた。これは、本発明のゾルーゲル前駆体が、ポリエチレンオキシグリコール基とエチレンオキシ基で置換されていることを示す。

N(%) O(%)
2.38 32.7
2.28 31.9

【0053】また、前駆体のDSC 分析の結果を図2に示す。約-68℃のガラス転移温度(Tg)及び-8℃付近の融点(Tm)に相応するブロード（broad）した吸熱ピークを示す。

【0054】実施例2及び3
PEGMe の数平均分子量を550、750 に各々変化させることを除いては、実施例1と同一の方法でゾルーゲル前駆体を製造した。製造されたゾルーゲル前駆体の収率は、下記の表1に示すとおりである。

【0055】

【表1】

実施例	IP-TEOS(g)	ポリエチレンオキシグリコールモノメチルエーテル		収率(g)
		数平均分子量(Mn)	使用量(g)	
2	12.5	550	27.5	25
3	13	750	37	30

【0056】実施例4（ゾルーゲル前駆体を含むイオン伝導性ゾルーゲル組成物の製造）

実施例1において得られた前駆体0.60g(3mmol)に、0.4gのHCl 水溶液(0.15N)、1.1gのエチルアルコール、1.8gのDMF 及び0.42gのTEOS(6mmol)、3.6mmolのPEG（数平均分子量300）を加えた後、5日間、常温で激しく攪拌した。反応温度を60℃に維持し、1日間、更に攪拌した後、減圧下で30%の重量減少があるまで、常温で濃縮させて、高粘度のゾルーゲル組成物を得た。次いで、0.16gのリチウムトリフルオロメタンスルホネート(LiCF₃SO₃)を加え、常温で10分間攪拌した後、0.45μm のテ

フロン注射器フィルタを使って濾過して、キャストイングに適当な粘度のイオン伝導性ゾルーゲル組成物を得た。

【0057】実施例5～25（イオン伝導性ゾルーゲル組成物の製造）

リチウム塩、ゾルーゲル前駆体、TEOS及びPEG の量を、下記の表2のとおりとすることを除いては、実施例4と同一の方法でゾルーゲル組成物を製造した。

【0058】

【表2】

実施例	PEGTAS (mmol)	エタノール (mmol)	0.15N HCl (mmol)	DMF (mmol)	LiCF ₃ SO ₃ ([EO]/[Li] モル比)	TEOS (mmol)	PEG (mmol)
5	1	8	8	2	35	2	0.4
6	1	8	8	2	25	2	0.4
7	1	8	8	2	20	2	0.4
8(比較)	0	8	8	2	15	2	0.4
9	0.1	8	8	2	15	2	0.4
10	0.3	8	8	2	15	2	0.4
11	1.5	8	8	2	15	2	0.4
12	1.8	8	8	2	15	2	0.4
13	1	8	8	2	15	0	0.4
14	1	8	8	2	15	0.5	0.4
15	1	8	8	2	15	1	0.4
16	1	8	8	2	15	1.5	0.4
17	1	8	8	2	15	2.5	0.4
18	1	8	8	2	15	3	0.4
19	1	8	8	2	15	2	0.2
20	1	8	8	2	15	2	0.22
21	1	8	8	2	15	2	0.26
22	1	8	8	2	15	2	0.28
23	1	8	8	2	15	2	0.3
24	1	8	8	2	15	2	0.35
25	1	8	8	2	15	2	0.5

【0059】実施例26~27.

実施例2と3において製造したゾルーゲル前駆体を各々
用いたことを除いては、実施例4と同一の方法でゾルー

ゲル組成物を製造した。

【0060】

【表3】

実施例	PEGTAS (PEGMeのMn) (mmol)	エタノール (mmol)	0.15N HCl (mmol)	DMF (mmol)	LiCF ₃ SO ₃ ([EO]/[Li] セル比)	TEOS (mmol)	PEG (mmol)
26	1(550)	8	8	2	15	2	0.4
27	1(750)	8	8	2	15	2	0.4

【0061】実施例28~31.

PEG の数平均分子量(Mn)を、200、400、600 及び1000

に各々変化させ、リチウムトリフルオロメタンスルホネートの代わりに、リチウムペルクロレートを用いること

を除いては、実施例4と同一の方法でゾルーゲル組成物を製造した。

【0062】

【表4】

実施例	PEGTAS (PEGMeのMn) (mmol)	エタノール (mmol)	0.15N HCl (mmol)	DMF (mmol)	LiClO ₄ ([EO]/[Li] モル比)	TEOS (mmol)	PEG (mmol)
28	1(350)	8	8	2	15	2	0.4(200)
29	1(350)	8	8	2	15	2	0.4(400)
30	1(350)	8	8	2	15	2	0.4(600)
31	1(350)	8	8	2	15	2	0.4(1000)

【0063】実施例32

実施例1において得られた前駆体0.60g(3mmol)に、0.4gのHCl水溶液(0.15N)、1.1gのエチルアルコール、1.8gのDMFと0.42gのTEOS(6mmol)を加えた後、3日間、常温で攪拌した。0.32gのLiCF₃SO₃と3.6mmolのPEGMe(数平均分子量=350)を1.1gのエチルアルコール、1.8gのDMFと混合し、50℃で加熱しながら30分間攪拌してから、室温に冷まし、上記溶液に混合した。次いで、ゾルーゲル反応に用いた溶液と副反応物を減圧下で蒸留しながら濃縮させた。50%の重量減少時、粘度の高いゾルーゲル組成物が得られた。

【0064】実施例33

PEGの数平均分子量を8000に変化させることを除いては、実施例32と同一の方法でゾルーゲル組成物を製造した。

【0065】実施例34

実施例1において得られたゾルーゲル前駆体0.60g(3mmol)に、0.4gのHCl水溶液(0.15N)、1.1gのエチルアルコール、1.8gのDMFと0.42gのTEOS(6mmol)及び3.6mmolのPEG(数平均分子量Mn=600)を加えた後、2日間、常温で攪拌した。次いで、反応温度を50℃に上げ、12時間攪拌した。反応物を減圧下で蒸留しながら濃縮させた。30%の重量減少時、粘度の高いゾルーゲル組成物が得られた。

【0066】実施例35

実施例2から得られたゾルーゲル前駆体1.60gに、0.8gのHCl水溶液(0.15N)、2.1gのエチルアルコール、2.8gのDMFと0.9gのTEOS及び5.6mmolのPEGMe(数平均分子量=550)を加えた後、2日間、常温で攪拌してから、60℃で2日間更に攪拌した。次いで、0.35gのリチウムトリフルオロメタンスルホネートを加え、常温で20分間攪拌した。反応物を減圧下で蒸留しながら濃縮させ、粘度の高いゾルーゲル組成物を得た。

【0067】実施例36

約1～2mmにエッチングされたインジウムチンオキシド(ITO)ガラス板上に実施例4において製造された溶液を滴下した後、ローレル(Laurell)社のスピンコーティン

グ機を用いて、1000～2000rpmで60秒間回転させて、厚さ80μmの薄膜に均一にコーティングした。これを、室温で1週間程度放置した後、真空オーブンに入れて温度を徐々に上げながら、120℃で8時間減圧乾燥させて、透明な高分子薄膜を製造した。製造された高分子イオン伝導膜の熱安定性は、熱重量熱分析計を用いて決定し、その結果を図3に示す。

【0068】イオン伝導度実験

得られた高分子薄膜のイオン伝導度は、製造された高分子フィルムを、真空ポンプで高真空下において溶媒及び揮発性残留物、水分等を除去した後、インピーダンス測定器でイオン伝導抵抗を測定して決定した。このとき、測定誤差を減らし、再現性を確保するために、真空下でイオン伝導度を続けて測定して、伝導度にそれ以上の変化が現れない時まで真空を維持した後、安定化した伝導度を測定した。また、必要時は、試料の温度を0.2℃まで精密に制御できるメトラ(Mettler)社のホットステージ(hot stage)(FP 82HT)の内部にあるガラス電極上に試料を位置させ、それを再び真空装置内に置いて温度変化による伝導度の変化を実時間(in situ)で測定できるようにした。用いられたインピーダンス測定器は、ザーナーエレクトリック(Zahner Electric)社のIM5dであり、得られたインピーダンススペクトル(impedance spectrum)は、それ自体に内蔵されたスペクトル分析器(spectrum analyzer)を用いて設計した等価回路を基準にして設定し、固体電解質の抵抗を測定した。このような方法で測定した、実施例36の高分子イオン伝導膜よりなる固体電解質の常温におけるイオン伝導度は $1.4 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ であり、ガラス転移温度は-55℃であった。

【0069】実施例37～51

実施例5～35において得られたゾルーゲル組成物を各々用いることを除いては、実施例36と同一の方法で高分子イオン伝導膜を製造した。このように製造された高分子イオン伝導膜の常温におけるイオン伝導度を測定した。下記表5に、用いられた組成物による高分子イオン伝導膜の常温におけるイオン伝導度とガラス転移温度を示す。

【0070】

【表5】

実施例	組成物	T _g (°C)	伝導度(S/cm)
37	実施例5	-56	8.1×10^{-6}
38	実施例6	-49	5.2×10^{-5}
39	実施例7	-45	8.7×10^{-5}
40	実施例10	-36	4.1×10^{-5}
41	実施例11	-41	1.3×10^{-4}
42	実施例12	-45	8.7×10^{-5}
43	実施例21	-58	5.26×10^{-5}
44	実施例31	-	4.6×10^{-4}
45	実施例24	-44	8.41×10^{-5}
46	実施例25	-	5.0×10^{-5}
47	実施例26	-	1.6×10^{-4}
48	実施例27	-	1.0×10^{-4}
49	実施例32	-	1.0×10^{-3}
50	実施例34	-	1.0×10^{-9} 以下
51	実施例35	-	3.0×10^{-4}

【0071】実施例52（比較例）

上記実施例8（比較）において製造されたゾルゲル組成物を用いて、高分子イオン伝導膜を、上記実施例36と同一の方法で製造した。本実施例において製造された高分子薄膜は、壊れやすく、機械的特性が劣悪であり、ガラス転移温度は-26℃であり、イオン伝導度は 3.1×10^{-6} S/cmであった。

【0072】実施例53（温度変化によるイオン伝導特性）

上記実施例36、47及び48において製造された高分子イオン伝導膜について、温度を変化させながら、イオン伝導度を測定した。その結果を図4にそれらのログイオン伝導度と温度の逆数関数のグラフで示す。図4から認められるように、製造された高分子イオン伝導膜は、温度が上がるにつれて、更に大きいイオン伝導度を示す。これらのログイオン伝導度を、温度の逆数に関する項で図示すると、図4に示されたように、直線ではなく曲線を示す。また、実施例47と48において製造された高分子薄膜の場合、温度によるイオン伝導度の変化が実施例36に比べて小さいことが分かる。

【0073】実施例54

上記実施例50において製造された高分子イオン伝導膜を、0.11M リチウムトリフルオロメタンスルホネート水溶液に、48時間、浸漬させた後、乾燥させた。このように処理された高分子薄膜の常温におけるイオン伝導度

は、 3×10^{-5} S/cmであった。

【0074】実施例55

上記実施例36において得られた組成物に、ポリビニリデンフルオリド0.2g及びアセトン1gを混合させた。混合物を支持体上にコーティングし、乾燥させて、高分子イオン伝導膜を製造した。このように製造された高分子薄膜の常温におけるイオン伝導度は、 8×10^{-5} S/cmであった。

【0075】実施例56

0.5mmol のPEG を0.8mmol のPEGMe(Mn=550)に変化させることを除いては、実施例25と同一の方法でゾルゲル組成物を製造した。組成物を使用し製造した高分子電解質フィルムは、-62℃のT_g並びに 1.6×10^{-4} S/cmの常温におけるイオン伝導度を示した。

【0076】

【発明の効果】本発明の高分子イオン伝導膜は、高いイオン伝導度を有し、製造後にフリースタANDINGフィルム(free standing film)で取り外すことができ、電気化学的に安定し、再接着の際、接着性が優れているので、リチウムイオン電池及び固体電気化学素子等に有用に適用することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】図1は、実施例1において製造されたゾルゲル前駆体(PEGTAS)の赤外線分析結果を示す。

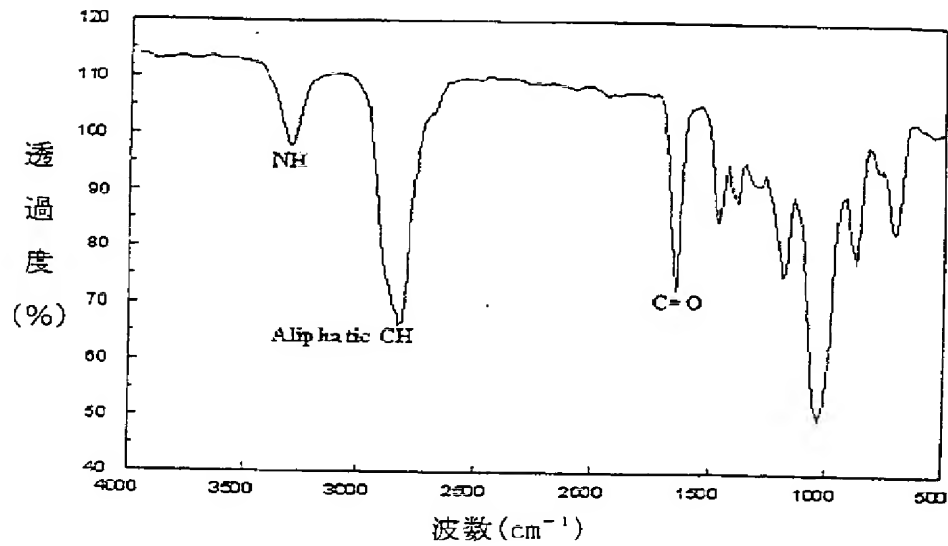
【図2】図2は、実施例1において製造されたゾルゲ

ル前駆体の熱分析図である。

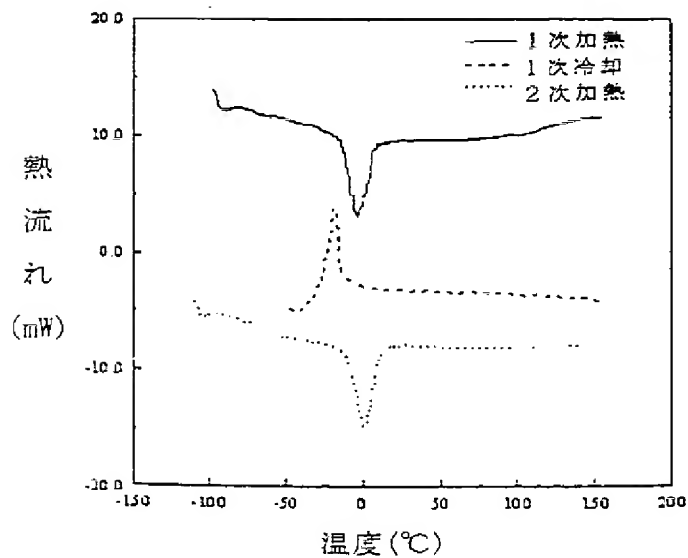
【図3】図3は、実施例36において製造された高分子イオン伝導膜の熱重量熱分析図である。

【図4】図4は、実施例36(●)、47(△)、48(▼)において製造された高分子イオン伝導膜のログイオン伝導度と温度逆数関係を示す。

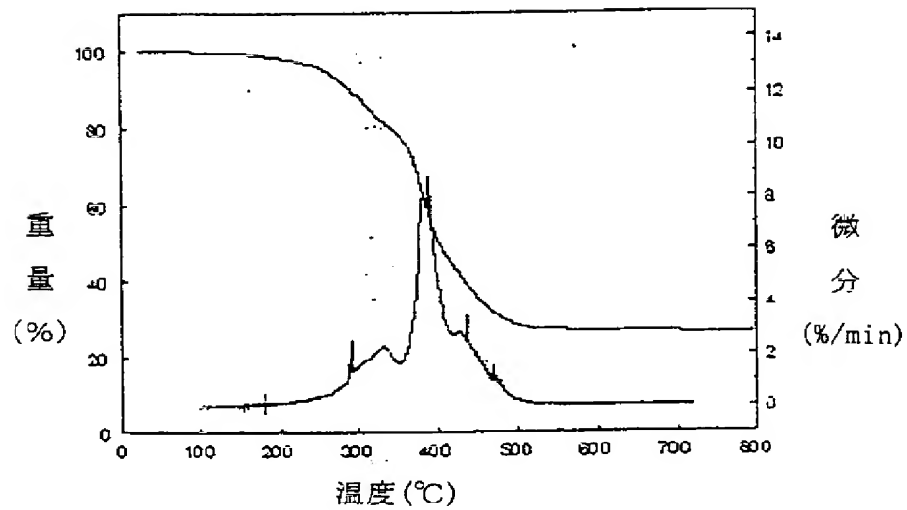
【図1】



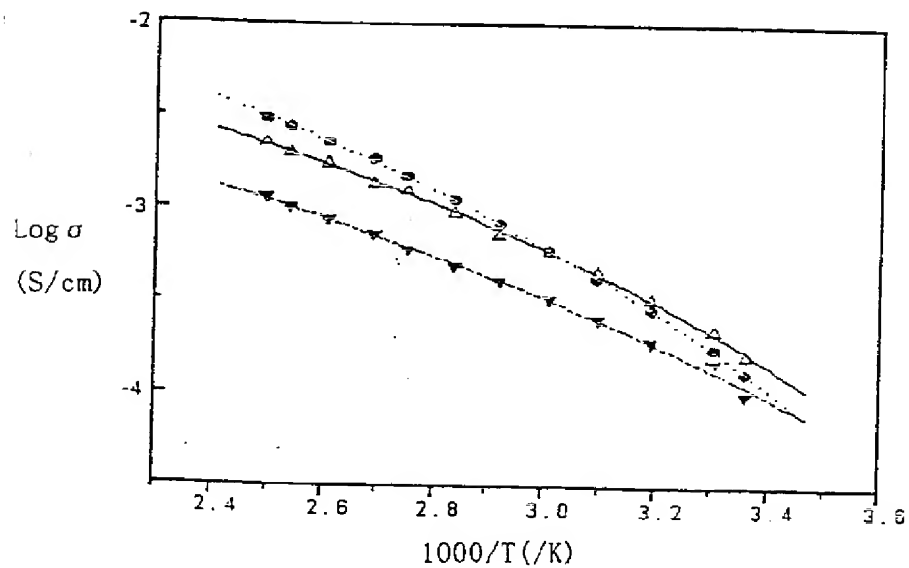
【図2】



【図3】



【図4】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁶

識別記号

F I

C O 8 K 5/54

C O 8 K 5/54

// H O 1 M 6/18

H O 1 M 6/18

E

10/40

10/40

B

(C O 8 L 71/02

23:16

27:14)

(72)発明者 李光燮
韓国大田広域市儒城区渡龍洞 ヒウンダイ
アパートメント 103-505

(72)発明者 韓龍峯
韓国全羅北道扶安郡出浦面牛浦里79

(72)発明者 李瑞鳳
韓国大田広域市儒城区渡龍洞391 タウン
ハウス 8-202

(72)発明者 李昌鎭
韓国大田広域市儒城区田民洞464- 1 エ
クスポ アpartment 501-1103